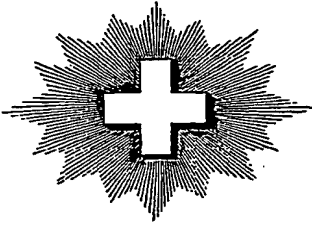


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 1. September 1933



Gesuch eingereicht: 8. August 1931, 13 Uhr. — Patent eingetragen: 15. Juni 1933.
(Priorität: Deutschland, 23. August 1930.)

HAUPTPATENT

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.
(Deutschland).

Verfahren zum Modifizieren der Struktur und Verbessern der mechanischen
Eigenschaften von Aluminium oder aluminiumhaltigen Legierungen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zum Modifizieren der Struktur und Verbessern der mechanischen Eigenschaften von Aluminium oder aluminiumhaltigen Legierungen, die sich insbesondere für die Verwendung als Konstruktionsmetall, wobei hohe Anforderungen bezüglich Zugfestigkeit, Duktilität, Streckgrenze und Schwingungsfestigkeit gestellt werden, eignen. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß solche Metalle eine Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften, zum Beispiel durch Erhöhung der Dispersion ihrer Struktur erhalten können. Man hat wohl insbesondere für die Herstellung hochwertiger Aluminium-Silizium-Legierungen bereits Veredelungsverfahren benutzt, welche auf der Einführung eines Alkalimetalles, wie Natrium, oder von Alkaliverbindungen, wie Natriumfluorid, Natriumhydroxyd und der-

gleichen in die geschmolzene Ausgangslegierung beruhen. Man hat auch bereits vorgeschlagen, dieses Verfahren auf nicht silizierte Aluminiumlegierungen anzuwenden. Dabei wurde aber festgestellt, daß sich zur Beeinflussung des Gefüges der Aluminiumlegierungen nur solche Alkaliverbindungen eignen, die sich bei der Schmelztemperatur unter Abscheidung des freien Alkalimetalles, zum Beispiel des Natriums, zersetzen. Dementsprechend wurden als Alkaliverbindungen die Fluoride, die Hydrate, die Oxyde und dergleichen vorgeschlagen. Man hat auch bereits Alkalikarbonate hierfür verwendet, mußte jedoch die Erfahrung machen, daß die Zersetzungstemperatur dieser Stoffe erst bei wesentlich erhöhter Temperatur liegt, so daß die mit Alkalikarbonat veredelten Legierungen auf Grund der hohen Behandlungstemperatur

andere ungünstige Erscheinungen, zum Beispiel erhöhte Porosität, aufwiesen.

Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man das schmelzflüssige Aluminium bzw. die aluminiumhaltigen Legierungen mit einem Stoffgemisch behandelt, welches ein Fluorid, das für sich allein eine Verbesserung nicht bewirkt und ein Alkalikarbonat enthält. Derartige Fluoride sind zum Beispiel die Doppelfluoride der Alkalimetalle, wie Natriumaluminiumfluorid, Natriumsilicofluorid, weiterhin Erdalkalifluoride, wie Kalziumfluorid, Bariumfluorid und dann Aluminiumfluorid, Magnesiumfluorid und schließlich auch Fluoride der Schwermetalle, wie Manganfluorid und dergleichen. Während diese Fluoride, wenn sie allein verwendet werden, keine veredelnde Wirkung zeigen, hat sich überraschenderweise ergeben, daß sie im Gemisch mit Alkalikarbonat bei der normalen Behandlungstemperatur von etwa 900° zersetzt werden und andererseits Alkalikarbonat zersetzen und so eine gegenüber dem bisherigen Verfahren erhöhte Wirkung auf die Dispersion des Metallgefüges ausüben. Es ist im einzelnen nicht bekannt, worauf die erhöhte Kombinationswirkung gerade derartiger durch Reaktion miteinander sich zersetzender Gemische von Fluoriden und Karbonaten beruht. Es wird lediglich vermutet, daß die Bildung von Alkalifluoriden unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure für die gemäß Erfindung eintretenden Wirkungen maßgeblich ist.

Auch die erfindungsgemäß im Gemisch mit Fluorid zu verwendenden Alkalikarbonate können einzeln oder im Gemisch miteinander benutzt werden. Unter diesen Alkalikarbonaten ist zum Beispiel das Lithiumkarbonat besonders hervorzuheben, weil es auf die Dispersion von Legierungsbestandteilen, wie Eisen, Kupfer und dergleichen einen großen Einfluß auszuüben vermag.

Die bisher insbesondere bei Schrottlegerungen zur Reinigung der Schmelzen von nichtmetallischen Verunreinigungen, sowie

zum Lösen der Aluminiumoxyde gebräuchlichen Salzgemische, wie Alkalichloride und Kalziumfluoride, wirken nicht im Sinne vorliegender Erfindung, sondern bewirken lediglich eine mechanische Reinigung und sind daher nur als Flußmittel oder Decksalze anzusprechen.

Bei höher schmelzenden aluminiumhaltigen Legierungen, wie Aluminiumbronzen, aluminiumhaltigen Stahlsorten oder Aluminium enthaltenden Edelmetalllegierungen erfolgt die Verwendung des Stoffgemisches zweckmäßig ohne weiteren Zusatz. Bei Behandlung von Aluminiumschmelzen und Aluminiumlegierungen mit hohem Aluminiumgehalt hat es sich dagegen als vorteilhaft erwiesen, zu dem Stoffgemisch noch Zusätze von Substanzen zu geben, die die Schmelztemperatur des Gemisches herabsetzen. Hierbei kommen in erster Linie Alkalichloride, zum Beispiel ein Gemisch von 60 Teilen Kaliumchlorid und 40 Teilen Natriumchlorid, von dem etwa 30 Teile zu 100 Teilen der Fluorid-Karbonat-Mischung zugesetzt werden, in Frage. Auch Borate und andere an sich bekannte Flußmittel können vorteilhaft Verwendung finden.

Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des Stoffgemisches beispielsweise zur Erhöhung der Dispersion von Aluminium-Siliziumlegierungen, bei denen, abgesehen von Silizium auch andere Legierungsbestandteile, wie Eisen und gegebenenfalls Kupfer, in fein verteilte Form gebracht werden können. Es hat sich bisher gezeigt, daß der Eisengehalt sowohl in ternären, wie mehrstoffigen Aluminium-Silizium-Legierungen sehr niedrig gehalten werden muß, das heißt möglichst nicht über 0,6% steigen soll, da sich sonst eine nachteilige Beeinflussung der Dehnung bemerkbar macht. Das Verfahren nach der Erfindung hat nun den erheblichen Vorteil, daß es die Herstellung hochwertiger Legierungen nicht von Voraussetzungen, wie Mengengehalt, Verwendbarkeit bestimmter Metalle und dergleichen überhaupt bzw. in einem Maße abhängig macht, wie es bei den bisher bekannten Veredlungsverfahren der

Fall ist. Während beispielsweise die Erzielung einwandfreier, eisenhaltiger Aluminium-Silizium-Legierungen früher zur Voraussetzung hatte, daß der Eisengehalt 0,6% womöglich nicht übersteigt, und hierdurch erhebliche Anteile des erzeugten Rohaluminiums, keine Verwendung finden konnten, läßt das Verfahren gemäß der Erfindung sogar den doppelten Eisengehalt zu und macht unter anderem dadurch erhebliche, bisher nicht brauchbare Mengen von Ausgangsmaterialien für die Herstellung hochwertiger Legierungen verwendbar.

Auch die insbesondere für leicht konstruierte Flugzeugmotoren wegen ihrer hohen Schwingungsfestigkeit bevorzugten Aluminiumlegierungen mit 12—13% Silizium und zirka 0,8% Kupfer, sowie gegebenenfalls 0,2 bis 0,5% Mangan können durch die Behandlung mit dem Stoffgemisch stark verbessert werden. Insbesondere wird die bei diesen kupferhaltigen Legierungen sich bemerkbar machende erhöhte Neigung zur Porenbildung unterdrückt, so daß sie in stärkerem Maße auch zur Fabrikation von Zylinderblöcken, Zylinderköpfen und dergleichen geeignet werden, wozu sie auf Grund ihrer hohen Härte, guten Bearbeitbarkeit und hohen Elastizitätsgrenze andern Legierungen gegenüber den Vorzug verdienen. Auch hierbei kann der Kupfergehalt die bisher übliche Grenze von 0,8% erheblich überschreiten und dadurch die besonders gewünschte Schwingungsfestigkeit, sowie die Beständigkeit gegen Verziehungen noch bedeutsam erhöht werden. Das Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Behandlung hochsiliziumhaltiger Legierungen, welche vor allem mit Gehalten von über 15%, also zum Beispiel 20 bis 30% Silizium für die Herstellung von Zylinderkolben und ähnlichen Konstruktionsteilen Anwendung finden.

Die Ausübung des Verfahrens soll anhand des nachstehenden Beispiels näher erläutert werden.

Eine etwa 13% Silizium enthaltene Aluminiumlegierung mit einem Eisengehalt von 1,14% wurde mit einem aus 5 Teilen Kal-

ziumfluorid und 6,5 Teilen Natriumkarbonat (das heißt also etwa im stöchiometrischen Verhältnis zueinander) bestehenden Gemisch, welches nach Zusammenschmelzen pulverisiert worden war, versetzt. Der Anteil an diesem Gemisch betrug etwa 1½% vom Gewicht der behandelten Legierung. Nach dem Erstarren zeigte die Legierung eine feine Verteilung aller Legierungskomponenten und ergab bei der mechanischen Prüfung eine Festigkeit von über 20 kg/mm² und eine Dehnung von 5 bis 6%. Die verwendeten Mengen des Gemisches betragen im allgemeinen etwa 0,5 bis 3%.

Die Anwendung des Verfahrens kann auch im unmittelbaren Anschluß an die elektrolytische Darstellung des Hüttenaluminiums oder aluminiumhaltiger Legierungen erfolgen. Hierbei wird so vorgegangen, daß den gebräuchlichen Fluoriden, zum Beispiel Kryolith enthaltenden Elektrolyten, ein entsprechender Anteil Alkalikarbonat zugesetzt wird, so daß hierbei das Stoffgemisch unter Benutzung eines bereits vorhandenen flüssigen Elektrolytsalzes gebildet wird. Dieses reagiert dann mit dem Alkalikarbonat und die so behandelten Legierungen zeigen die gleichen günstigen Eigenschaften, wie wenn die Behandlung unabhängig von der Elektrolyse in einem besonderen Verfahren erfolgt ist.

Als weitere Beispiele für Stoffgemische, wie sie gemäß dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, seien folgende genannt:

Beispiel I:

Von der Mischung: 50 gr Kalium-
und 50 gr Natriumchlorid 8 gr
Kalziumfluorid 5 gr
Natriumkarbonat 6,5 gr

Beispiel II:

Von der Mischung:
42 gr Natrium-Aluminium-Fluorid
und 32 gr Natriumkarbonat 18,5 gr
von 50 gr Natrium- und 50 gr
Kaliumchlorid 8 gr

Beispiel III:

Natriumchlorid	20,5%
Kaliumchlorid	20,5%
Kalziumfluorid	25,6%
Natriumkarbonat	33,4%

Während bisher bei der Dimensionierung eines Zusatzes an freiem Alkalimetall mit großer Vorsicht verfahren werden mußte und die angewendeten Mengen höchstens bis zu 0,1% betragen durften, da andernfalls starke Porenbildung auftrat, kann man besonders bei der Verbesserung siliziumhaltiger Aluminiumlegierungen mittelst des neuartigen Stoffgemisches eine Kombination der Veredelungsverfahren mittelst Stoffgemisch einerseits und der Behandlung mit Natrium andererseits auch unter Verwendung erhöhter Natriumzusätze durchführen. Schmilzt man zum Beispiel das Stoffgemisch und steckt das Natrium durch das flüssig gewordene Salz hindurch in die Legierung ein, so gelingt auch bei erhöhtem Zusatz von Natrium, zum Beispiel bis zu 0,6%, eine Dispersion der Legierungsbestandteile, ohne daß die bisher beobachtete Porenbildung auftritt. Hierdurch wird einmal erreicht, die Struktur der siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen mit Siliziumgehalten von 5 bis 15% noch viel feiner zu gestalten als bisher bekannt war. Dadurch wird eine wesentliche Besserung der Dehnung erreicht. So zeigt zum Beispiel eine Gußlegierung mit 13% Silizium, die mit 0,1% Natriumzusatz veredelt wurde, eine Dehnung von zirka 7%, während sie nach Veredelung mit einem Zusatz von 0,3% in Gegenwart des erfindungsgemäßen verwendbaren Stoffgemisches eine Dehnung von etwa 10% aufweist.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Modifizieren der Struktur und Verbessern der mechanischen Eigenschaften von Aluminium oder aluminiumhaltigen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die schmelzflüssigen Metalle mit einem Stoffgemisch behandelt, das ein Fluorid, welches an sich eine Verbesserung

nicht bewirkt und ein Alkalikarbonat enthält.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß nach elektrolytischer Herstellung von Aluminium oder seiner Legierungen einem noch vorhandenen fluoridhaltigen Elektrolyten Alkalikarbonat zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die geschmolzenen Metalle zunächst mit einem Stoffgemisch aus Fluorid und Alkalikarbonat behandelt werden, und daß nachher metallisches Natrium in Mengen bis 0,6% durch das geschmolzene Salz hindurch in das Metall eingeführt wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Stoffgemisch ein Silicofluorid enthält.
4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Fluorid und Karbonat annähernd im stöchiometrischen Verhältnis verwendet werden.
5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erniedrigung der Schmelztemperatur des Stoffgemisches noch Flußmittel zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Stoffgemisch 30% eines Gemisches von 60 Teilen Kaliumchlorid und 40 Teilen Natriumchlorid zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminium-Silizium-Legierungen mit Siliziumgehalten über 15% der Behandlung unterwirft.
8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminium-Silizium-Legierungen mit mehr als 0,6% Eisen der Behandlung unterwirft.
9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminium-Silizium-Legierungen mit mehr als 0,8% Kupfer der Behandlung unterwirft.

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.